

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Juni 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/46287 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 3/32**, 5/49, C08L 69/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/13711**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
26. November 2001 (26.11.2001)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
100 61 081.1 8. Dezember 2000 (08.12.2000) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ECKEL, Thomas** [DE/DE]; Pfauenstr. 51, 41540 Dormagen (DE). **SEIDEL, Andreas** [DE/DE]; Birnenweg 5, 41542 Dormagen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

5 2 0 8 4 2

(54) Title: **FLAMEPROOF POLYCARBONATE BLENDS**

(54) Bezeichnung: **FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-BLENDS**

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing A) an aromatic polycarbonate and/or a polyestercarbonate, B) an impact modifier, C) optionally a thermoplastic homopolymer and/or a copolymer, and D) a combination of (D.1) a phosphorus compound and (D.2) a phosphorus-oxygen compound different from (D.1), or a phosphorus-sulphur compound, or the reaction product of (D.1) and (D.2).

(57) Zusammenfassung: Zusammensetzungen enthaltend A) aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat B) Schlagzähmodifikator C) gegebenenfalls thermoplastisches Homo- und/oder Copolymer D) eine Kombination von D.1 Phosphorverbindung und D.2 Phosphor-Sauerstoff-Verbindung verschieden von D.1 oder Phosphor-Schwefel-Verbindung oder das Reaktionsprodukt von D.1 und D.2.

WO 02/46287 A1

Flammwidrige Polycarbonat-Blends

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft mit einer Kombination aus organischen Phosphorverbindungen und anorganischen Phosphor-Sauerstoffverbindungen oder Phosphor-Schwefelverbindungen ausgerüstete schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Blends, die einen ausgezeichneten Flammschutz und verbessertes Spannungsrissverhalten (gegenüber Medien wie Lösungsmittel oder Fetten) aufweisen.
- 10 In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Pfpfropfpolymerisaten beschrieben, die mit monomeren und/oder oligomeren organischen Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden können.
- 15 In EP-A 0 363 608 werden flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfpfropfcopolymer sowie oligomeren organischen Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben.
- 20 In US-P 5 061 745 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfpfropfpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und organischen Monophosphaten als Flammschutzadditive beschrieben.
- 25 Eine Kombination aus organischen Phosphorverbindungen und anorganischen Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen oder Phosphor-Schwefel-Verbindungen wird dort nicht beschrieben. Allen zitierten Anmeldungen gemeinsam ist, dass zur Erzielung eines exzellenten Flammschutzes mit sehr kurzen Nachbrennzeiten, sehr große Mengen an Phosphaten eingesetzt werden müssen, die sich negativ auf das Spannungsrissverhalten der entsprechenden Formmassen auswirken. Die Forderung nach einer Eigenschaftskombination aus hervorragender Flammwidrigkeit und sehr
- 30 gutem Spannungsrissverhalten entspricht besonders der Forderung nach immer dünneren Wandstärken der Formteile.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat-Zusammensetzungen mit einer verbesserten Flammfestigkeit und verbessertem Spannungsrisssverhalten im Kontakt mit Medien wie beispielsweise Fetten, Ölen oder Lösungsmittel. Dieses Eigenschaftsspektrum wird besonders bei Anwendungen im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse von Monitoren, Druckern, Printern, Kopierern, Notebooks usw. gefordert.

Es wurde nun gefunden, dass Polycarbonat-Zusammensetzungen, die eine Kombination aus organischen Phosphorverbindungen und anorganischen Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen als Flammenschutzmittel enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend

- A) aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat
- B) Schlagzähmodifikator
- C) gegebenenfalls thermoplastisches Homo- und/oder Copolymer
- D) eine Kombination von
 - D.1 Phosphorverbindung und
 - D.2 Phosphor-Sauerstoff-Verbindung verschieden von D.1 oder Phosphor-Schwefel-Verbindung oder das Reaktionsprodukt von D.1 und D.2.

Komponente D ist bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-Teilen (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung) enthalten. Vorzugsweise enthält Komponente D.2 eine Phosphor-Sauerstoff-Verbindung.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Blends enthaltend

- 5 A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat
 und/oder Polyestercarbonat
- B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfpf-
 polymerisat von
- 10 B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmono-
 meren auf
- B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfpfgrundla-
 gen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, be-
15 sonders bevorzugt $<-20^{\circ}\text{C}$,
- C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile
 mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der
 Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,
20
- D) 0,1 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-Teile, besonders bevor-
 zugt 2 bis 20 Gew.-Teile einer Kombination aus
- D.1) organische Phosphorverbindung und
- 25 D.2) einer Phosphor-Sauerstoff-Verbindung oder Phosphor-Schwefel-Ver-
 bindung sowie
- E) 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile,
30 insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A-E 100 ergibt.

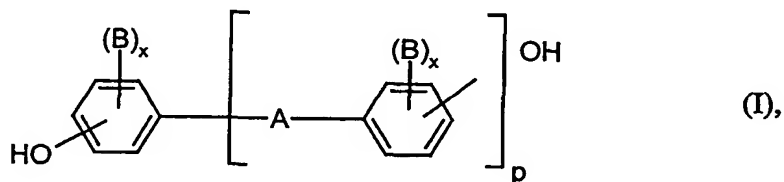
Komponente A

- 5 Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-
carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Pub-
lishers, 1964 sowie die DE-A 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A
10 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer
Polyestercarbonate z. B. DE-A 3 077 934).

- Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von
Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
15 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispiels-
weise Triphenolen oder Tetraphenolen.

20

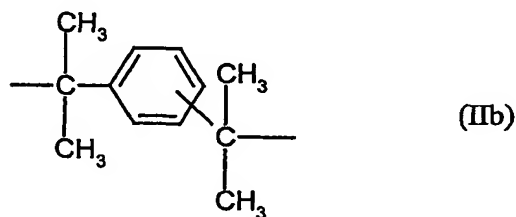
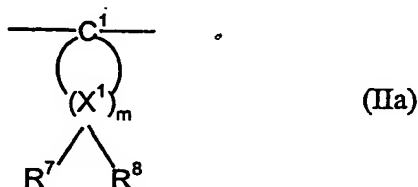
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



- 25 wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkylen, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

5 oder ein Rest der Formel (IIa) oder (IIb)



10 wobei

B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

15 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

20 R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einen Atom X^1 , R^7 und R^8 gleichzeitig Alkyl sind.

5 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)- C_1 - C_5 -alkane, Bis-(hydroxyphenyl)- C_5 - C_6 -cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

10 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-
15 dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

20 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

25 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butyl-
30 phenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzen-

den Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 mol-%, und 10 mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-A 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol,

Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxy-phenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 mol-%, insbesondere bis zu 80 mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$.

5 Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

10

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_4)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

15

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

20

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

25

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und

30

weiterhin Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

5 Bevorzugte Pffropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-10^{\circ}\text{C}$ liegt.

10

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

15 Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-A 2 035 390 (=US-A 3 644 574) oder in der DE-A 2 248 242 (=GB-A 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pffropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

20 Die Pffropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

25 Besonders geeignete Pffropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A 4 937 285 hergestellt werden.

30 Da bei der Pffropfreaktion die Pffropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pffropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pffropfpolymerisaten B nur solche Produkte verstanden, die durch Pffropfpoly-

merisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

5 Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

10

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

15

20 Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

25 Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfpfgrundlage B.2 zu beschränken.

- 5 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfpfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfpfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.
- 10

Weitere geeignete Pfpfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfpfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 und DE-A 3 631 539 beschrieben werden.

- 15
- Der Gelgehalt der Pfpfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 20
- Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

25 **Komponente C**

Die Komponente C umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

- 30
- Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile),

(Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- 5 C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kern-substituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und
- 10 C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise
- 15 Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

20

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation)

25 zwischen 15 000 und 200 000.

30

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

5

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

10

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

15

20

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-A 1 900 270 und US-A 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethyloläthan und -propan und Pentaerythrit.

25

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol

30

und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

5 Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

10 Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

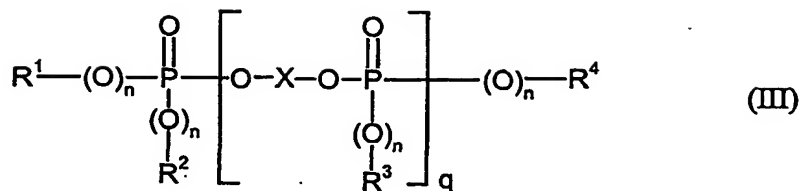
Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

15 **Komponente D**

20 In Komponente D ist D.1) vorzugsweise in Mengen von 50 bis 98 Gew.-% besonders bevorzugt 70 bis 98 Gew.-%, insbesondere 75 bis 95 Gew.-% und D.2) vorzugsweise in Mengen von 50 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 2, insbesondere 25 bis 5 Gew.-% (jeweils bezogen auf D) enthalten.

25 Phosphorhaltige Flammenschutzmittel gemäß Komponente D.1 sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammenschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

30 Bevorzugte Mono- und oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (III)



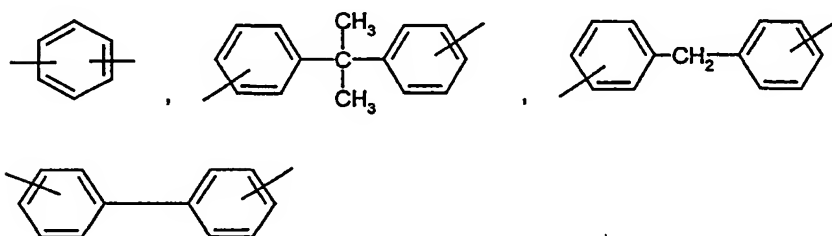
worin

- 5 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,
- 10 n unabhängig voneinander, 0 oder 1
- q 0 bis 30 und
- 15 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.
- 20 Bevorzugt stehen $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.
- 25 X in der Formel (III) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (I) ab.

n in der Formel (III) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

5 q steht für Werte von 0 bis 30. Bei Einsatz von Mischungen verschiedener Komponenten der Formel (III) können Mischungen vorzugsweise zahlen-gemittelte q-Werte von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbe-sondere 0,5 bis 6 verwendet werden.

10 X steht besonders bevorzugt für



oder deren chlorierte oder bromierte Derivate, insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders
15 bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

Der Einsatz von oligomeren Phosphorsäureestern der Formel (III), die sich vom Bisphenol A ableiten, ist besonders vorteilhaft, da die mit dieser Phosphorverbindung
20 ausgerüsteten Zusammensetzungen eine besonders hohe Spannungsriß- und Hydro-lysebeständigkeit sowie eine besonders geringe Neigung zur Belagsbildung bei der Spritzgussverarbeitung aufweisen. Desweiteren lässt sich mit diesen Flammenschutz-mitteln eine besonders hohe Wärmeformbeständigkeit erzielen.

25 Als erfindungsgemäße Komponente D.1 können Monophosphate ($q=0$), Oligophos-phate ($q=1-30$) oder Mischungen aus Mono- und Oligophosphaten eingesetzt werden.

Monophosphorverbindungen der Formel (III) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D.1 Formel (III) sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Die mittleren q-Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für q berechnet werden.

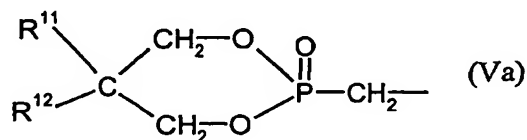
Phosphonatamine sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (IV)



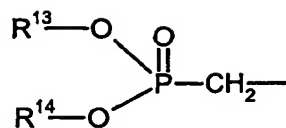
in welcher

25

A für einen Rest der Formel (Va)



oder (Vb)



(Vb)

steht,

5

R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, stehen,

10

R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl stehen oder

R^{13} und R^{14} zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Alkyl stehen,

15

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

B^1 unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl steht.

20

B^1 steht vorzugsweise unabhängig für Wasserstoff, für Ethyl, n- oder iso-Propyl, welche durch Halogen substituiert sein können, unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und/oder Halogen substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl.

25

Alkyl in R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} steht unabhängig vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert. Butyl, Pentyl oder Hexyl.

Substituiertes Alkyl in R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} steht unabhängig vorzugsweise für durch Halogen substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, insbesondere für ein- oder zweifach sub-

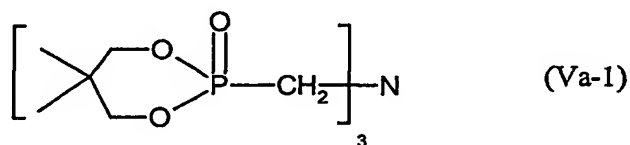
stituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

5 C₆-C₁₀-Aryl steht in R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig vorzugsweise für Phenyl, Naphthyl oder Binaphthyl, insbesondere o-Phenyl, o-Naphthyl, o-Binaphthyl, welche durch Halogen (im allgemeinen ein-, zwei- oder dreifach) substituiert sein können.

R¹³ und R¹⁴ können zusammen mit den Sauerstoffatomen, an die sie direkt gebunden sind, und dem Phosphoratom eine Ringstruktur bilden.

10

Beispielhaft und vorzugsweise werden genannt: 5,5,5',5',5'',5'''-Hexamethyltris-(1,3,2-dioxaphosphorinan-methan)amino-2,2',2''-trioxid der Formel (Va-1)



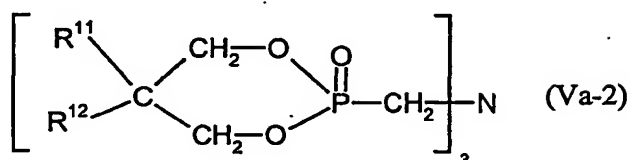
15 (Versuchsprodukt XPM 1000 Fa. Solutia Inc., St. Louis, USA)
 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinane-2-methanamin, N-[[5,,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-di-chloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-di-chloromethyl-1,3,2-dioxoaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-di-chloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxide; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.

20

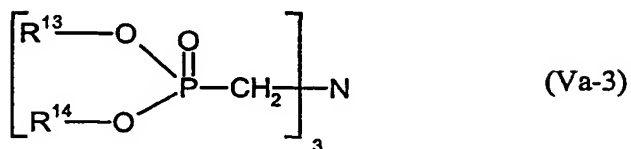
25

Bevorzugt sind weiterhin:

Verbindungen der Formel (Va-2) oder (Va-3)



5



wobei

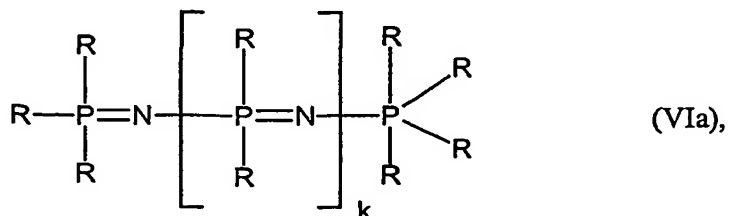
10

R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

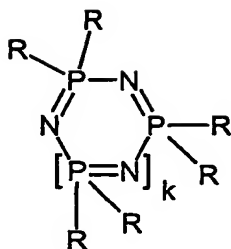
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Va-2) und (Va-1).

15 Die Herstellung der Phosphonatamine ist beispielsweise in US-Patentschrift 5,844,028 beschrieben.

Phosphazene sind Verbindungen der Formeln (VIa) und (VIb)



20



(VIb),

worin

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls
 5 halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, oder
 C₁- bis C₈- Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-
 C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substitu-
 iertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder
 Naphthyl, C₆- bis C₂₀-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder
 10 C₇- bis C₁₂-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C₁-C₄-alkyl, steht,

k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10
 steht.

Beispielhaft seien genannt:

15

Propoxyphosphazenen, Phenoxyphosphazenen, Methylphenoxyphosphazenen, Aminophos-
 phazenen und Fluoralkylphosphazene.

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazene.

20

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R
 kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (Ia) und (Ib) können
 verschieden sein.

25

Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A
 1 961668 und WO 97/40092 beschrieben.

Die Flammenschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flammenschutzmitteln eingesetzt werden.

5 Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen und Phosphor-Schwefel-Verbindungen gemäß Komponente D.2 sind vorzugsweise Phosphoroxide und Phosphorsulfide. Besonders bevorzugt ist P_2O_5 . In Frage kommen weiterhin Aluminiumphosphate, Erdalkali-phosphate, Alkaliphosphate oder Ammoniumphosphate.

10 Die phosphorhaltigen Flammenschutzmittel gemäß Komponente D.1 und die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D.2 können bei der Herstellung der Polymermischung separat oder gemischt als spezielle Zubereitung zugegeben werden. Die Mischung der Komponente D.1. und D.2 kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur erfolgen. Vorzugsweise wird diese Mischung bei Temperaturen oberhalb $100^\circ C$, besonders bevorzugt oberhalb $200^\circ C$ hergestellt. Im erfindungs-
15 gemäßen Sinn sind also auch die bei höheren Temperaturen aus Komponente D.1 und Komponente D.2 erhaltenen Produkte zu verstehen.

Komponente E

20 Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über $-30^\circ C$, in der Regel von über $100^\circ C$, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine F eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Poly-
25 olefine F sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-
30 654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia",

1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

5 Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-A 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser
10 Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis
15 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate F mit Emulsionen der Pfropfpolymerisate B eingesetzt.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen sind die fluorierten Polyolefine
20 E:

E.1) als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefin E bzw. Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und
25 anschließend koaguliert wird.

E.2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei die fluorierten Polyolefine E als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und in der Schmelze,
30 im allgemeinen bei Temperaturen von 208°C bis 330°C in den üblichen

Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken, compoundiert wird.

5 Bevorzugte Zubereitungen für die fluorierten Polyolefine E sind koagulierte Mischungen mit einem Pfropfpolymerisat B oder einem Vinyl(co)polymerisat C.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

10 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und F wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Pfropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates F vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pfropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pfropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

20 In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat F bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

30 Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weingstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

5

Die erfindungsgemäßen Blends enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weitere bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente F vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

10

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

15

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

20

Die erfindungsgemäßen Blends eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und Spannungsrissverhalten und ihrer guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an das Spannungsrissverhalten wie etwa bei Kontakt mit Ölen, Fetten oder organischen Lösungsmitteln.

25

Die Blends der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büro-

30

maschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

- 5 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung
10 und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, wärmeisolierte Transportbehälter, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für
15 Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

Weitere Anwendungen sind möglich

als Dateitechnikgeräte: Telekommunikationsgeräte wie Telefongeräte und Telefaxe,
20 Computer, Drucker, Scanner, Plotter, Monitor, Tastatur, Schreibmaschine, Diktiergeräte, usw.,

als Elektrogeräte: Netzteile, Ladegeräte, Kleintransformatoren für Computer und Unterhaltungselektronik, Niederspannungstransformatoren, usw.,
25

als Gartengeräte: Gartenmöbel, Rasenmähergehäuse, Rohre und Gehäuse für Gartenbewässerung, Gartenhäuser, Laubsauger, Schredder, Häcksler, Spritzgeräte usw.,

im Möbelbereich: Arbeitsplatten, Möbellamine, Rolladenelemente, Büromöbel,
30 Tische, Stühle, Sessel, Schränke, Regale, Türelemente, Fensterelemente, Bettkästen usw.,

als Sport-/Spielgeräte: Spielfahrzeuge, Sitzflächen, Pedale, Sportgeräte, Fahrräder, Tischtennisplatte, Heimtrainer, Golf-Caddys, Snow boards, Bootsassenteile, Campingartikel, Strandkörbe usw.,

5

im Bausektor innen/außen: Hausverkleidung, Profilleiste, Rohre, Kabel, Rolladenelemente, Briefkästen, Lampengehäuse, Dachziegel, Fliesen, Trennwände, Kabelkanäle, Fußbodenleiste, Steckdosen usw.

10

im Bereich der Kfz/Schienenfahrzeuge: Wand-, Decken-Verkleidungen, Sitzschalen, Sitze, Bänke, Tische, Gepäckablagen, Radkappen, Heckspoiler, Kotflügel, Heckklappen, Motorhauben, Seitenteile usw.

15

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

- 10 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,40 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

15

Komponente C

- 20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

- 25 D.1.1 Triphenylphosphat, Disflamoll TP® der Firma Bayer AG, Leverkusen, Deutschland
- D.1.2 m-Phenylen-bis(di-phenylphosphat), Fyrolflex® der Firma AKZO, Nobel Chemicals GmbH, 52349 Düren, Germany
- 30 D.2 handelsübliches P_2O_5 , Fa. Riedel-de Haen, Deutschland

Da) Mischung aus D1.1 und D.2

Herstellung:

Das Triphenylphosphat wird unter Stickstoff bei 60°C aufgeschmolzen. Anschließend wird das Phosphorpentoxid zugegeben. Die Mischung wird
5 10 min kräftig gerührt, auf 270°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 120 Minuten gehalten. Nach der Reaktion wird das Produkt abgekühlt, wobei nadelförmige Kristalle entstehen.

Das Verhältnis Triphenylphosphat : P_2O_5 in Da) beträgt 90:10.

10

Db) Herstellung wie Da) jedoch nur 30 Min. bei 270°C

Das Verhältnis Triphenylphosphat: P_2O_5 in Db) beträgt 75:25. Db) ist eine viskose Flüssigkeit.

15 **Komponente E**

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum
20 Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4 μm .

25

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen
30 auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wässrigen Lösung von $MgSO_4$ (Bittersalz) und Essigsäure

bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

5

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

10

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

15

Das Spannungsrissverhalten (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, (hergestellt bei 260°C Verarbeitungstemperatur), untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung ϵ) und der Expositionszeit im Testmedium beurteilt.

20

Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung 127 x 12,7 x 1,6 mm gemessen, hergestellt auf einer Spritzgußmaschine bei 260°C.

25

Die UL 94 V-O-Klassifizierung umfaßt die nachstehend beschriebenen Eigenschaften von Materialien, die gemäß der UL 94 V-Vorschrift geprüft werden.

30

Die Formmassen in dieser Klasse enthalten keine Proben, die länger als 10 s nach jeder Einwirkung der Restflamme brennen; sie zeigen keine Gesamtflamzeit von mehr als 50 s bei der zweimaligen Flammeinwirkung auf jeden Probesatz; sie ent-

halten keine Proben, die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die die unterhalb der Probe angeordnete Watte durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden; sie enthalten auch keine Proben, die länger als 30 s nach Entfernen der Testflamme glimmen.

Andere UL 94-Klassifizierungen bezeichnen Proben, die weniger flammwidrig oder weniger selbstverlöschend sind, weil sie flammende Tropfen oder Teilchen abgeben. Diese Klassifizierungen werden mit UL 94 V-1 und V-2 bezeichnet. N.B. heißt "nicht bestanden" und ist die Klassifizierung von Proben, die eine Nachbrennzeit von ≥ 30 s aufweisen.

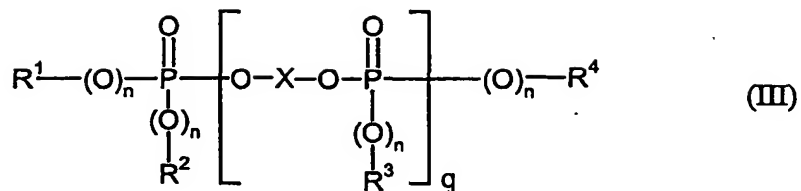
Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften

	1 (Ver- gleich)	2	3	4	5	6 (Ver- gleich)	7	8
Komponenten [Gew.-Teile]								
A	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	83,0	83,0	83,0
B	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	4,0	4,0	4,0
C	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	1,1	2,2	2,2
D1.1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	-	-	-
D1.2	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	6,6	-	-
D2	-	0,25	0,5	0,75	1,0	-		
Da							6,6	
Db								6,6
E	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	3,6	3,6	3,6
Entformungsmittel	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften								
Vicat B120 (°C)	97	97	97	97	97	108	109	116
Gesamtachbrenn- zeit UL 94 V 1,6 mm (sec)	32	25	22	19	11	65	36	60
ESC-Verhalten								
Bruch ϵ_x (%)	2,0 %	2,0 %	2,0 %	2,0 %	2,4 %	0,8 %	1,0 %	1,4 %
Zeit (min)	2:24	3:37	5:00	5:00	5:00	5:00	5:00	5:00

- In Versuchsreihe 1 bis 5 wird deutlich, dass bei Verwendung von P_2O_5 Formmassen erhalten werden, die wesentlich kürzere Nachbrennzeiten und deutlich besseres Spannungsrisssverhalten (Bruch bei größerer Vordehnung bzw. längeren Expositionszeiten) aufweisen. In den Versuchen 7 und 8 wurde aus P_2O_5 und Triphenylphosphat bei erhöhten Temperaturen eine spezielle Zubereitung hergestellt, die sich als sehr wirksames Flammenschutzmittel erweist. Die Formmasse aus Versuch 7 besitzt einen um 10 % reduzierten Triphenylphosphatgehalt und hat trotzdem eine von 65 auf 36 Sekunden verkürzte Nachbrennzeit bei Vorteilen in der Wärmeformbeständigkeit und dem Spannungsrisssverhalten.

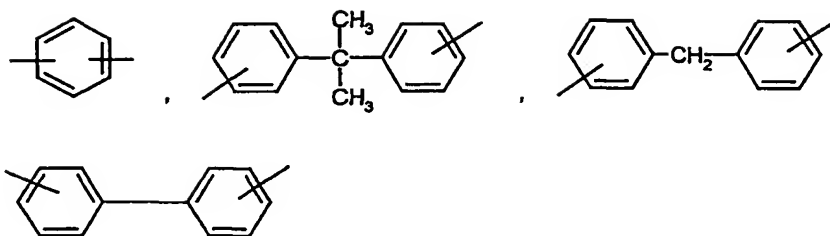
Patentansprüche:

1. Zusammensetzungen enthaltend
 - 5 A) aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat
 - B) Schlagzähmodifikator
 - C) gegebenenfalls thermoplastisches Homo- und/oder Copolymer
 - 10 D) eine Kombination von
 - D.1 Phosphorverbindung und
 - 15 D.2 Phosphor-Sauerstoff-Verbindung verschieden von D.1 oder
 Phosphor-Schwefel-Verbindung oder das Reaktionsprodukt
 von D.1 und D.2.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend Komponente D in einer
20 Menge von 0,1 bis 30 Gew.-Teilen.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, worin D.2 eine Phosphor-Sauerstoff-Verbindung ist.
- 25 4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 3, wobei D.1 ausgewählt ist aus
 den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphorsäureester,
 Phosphonataminen und Phosphazenen und/oder Mischungen hieraus.
- 30 5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 4, enthaltend als Komponente D.1
 Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (III)



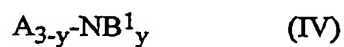
worin

- 5 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, und/oder Halogen substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,
- 10 n unabhängig voneinander, 0 oder 1
- q 0 bis 30 und
- 15 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5 wobei X in Formel (III) für



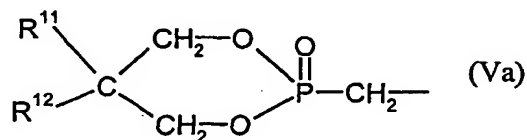
oder deren chlorierte oder bromierte Derivate steht.

- 5 7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5 oder 6 enthaltend als Komponente D.1 Monophosphate, Oligophosphate oder Mischungen aus Mono- und Oligophosphaten.
- 10 8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D.1 wenigstens eins ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonatamine der Formel (IV)

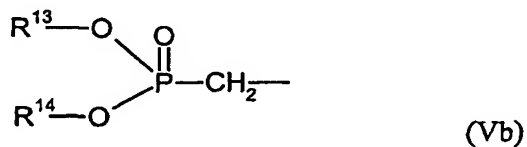


15 in welcher

A für einen Rest der Formel (Va)



20 oder (Vb)



steht,

R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes
 C_1-C_{10} -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes C_6-C_{10} -Aryl, stehen,

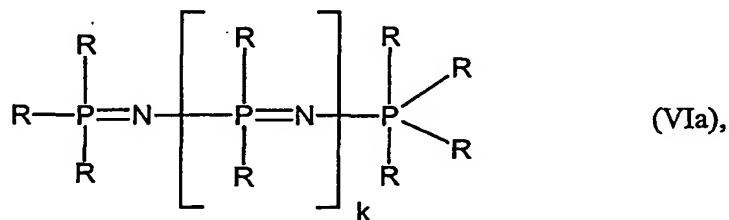
R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes
 C_1-C_{10} -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes C_6-C_{10} -Aryl
 stehen oder

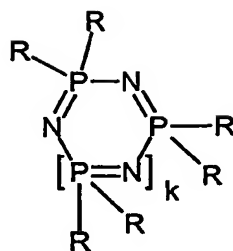
R^{13} und R^{14} zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{10} -Alk-
 ylen stehen,

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

B^1 unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes C_2-C_8 -
 Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes C_6-C_{10} -Aryl steht;

der Phosphazene der Formeln (VIa) und (VIb)





(VIb),

worin

- 5 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, C₁- bis C₈-Alkyl, oder C₁- bis C₈- Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, C₄-Alkyl, und/oder Halogen substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, C₆- bis C₂₀-Aryloxy, oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl steht,
- 10 k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15 steht.
- 15 9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 8 enthaltend als Komponente D.2 Phosphoroxide, Phosphorsulfide, Aluminiumphosphate, Erdalkaliphosphate, Alkaliphosphate oder Ammoniumphosphate oder Mischungen hieraus.
- 20 10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9 enthaltend Phosphorpentoxid als Komponente D.2.
11. Zusammensetzung gemäß der Ansprüche 1 bis 10 enthaltend Anti-dripping Mittel.
12. Zusammensetzung gemäß der Ansprüche 1 bis 11 enthaltend als Schlagzähmodifikator Ppropolymerisate B) von
- 25 B.1 5 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $<10^{\circ}\text{C}$.

13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, wobei Monomere B.1 ausgewählt
5 sind aus

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten, kernsubstituierten Vinylaromaten oder Methacrylsäure-($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkylester oder Mischungen
10 hieraus und

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide, (Meth)Acrylsäure-($\text{C}_1\text{-C}_8$)-Alkylester oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren oder Mischungen
15 hieraus.

14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, wobei Monomere B.1.1 ausgewählt
15 aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, und Monomere B.1.2 aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, wobei B.1.1. Styrol und B.1.2 Acrylnitril ist.
20

16. Zusammensetzung gemäß Ansprüche 1 bis 15, wobei die Pfropfgrundlage B.2 ausgewählt ist aus der Gruppe der Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke,
25 Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- oder Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke oder Mischungen hieraus.

17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 16, wobei die Pfropfgrundlage B.2 ausgewählt ist aus Dienkautschuken, Copolymerisaten von Dienkautschuken
30 mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren oder Kautschukmischungen

hieraus, mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$ liegt.

- 5 18. Zusammensetzung gemäß der Ansprüche 1 bis 17, wobei Komponente C ausgewählt ist aus einem oder mehreren thermoplastischen Vinyl (co)polymerisaten C.1, Polyalkylenterephthalaten C.2 oder Mischungen hieraus.
- 10 19. Zusammensetzung gemäß der Ansprüche 1 bis 18, wobei das Antidripping-Mittel fluoriertes Polyolefin ist.
20. Zusammensetzung gemäß der Ansprüche 1 bis 19 enthaltend
- 15 A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-carbonat
- B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfpfopolymerisat von
- 20 B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
- B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfpfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-20^{\circ}\text{C}$,
- 25 C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,
- 30 D) 0,1 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-Teile einer Kombination aus

D.1) organischer Phosphorverbindung und

D.2) einer Phosphor-Sauerstoff-Verbindung oder Phosphor-Schwefel-Verbindung sowie

5

E) 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile Antidripping Mittel,

wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A-E 100 ergibt.

10

21. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 20 zur Herstellung von Formteilen, Folien oder Platten.

15

22. Formkörper, Folien oder Platten, erhältlich aus Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 20.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/13711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K3/32 C08K5/49 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01 18117 A (ZOBEL MICHAEL ;BAYER AG (DE); DERR TORSTEN (DE); ECKEL THOMAS (DE)) 15 March 2001 (2001-03-15) page 24, line 21 - line 23; claims 2-9,13-15,18,20-22; examples; tables page 25, line 4 -page 28, line 12 -----	1-9, 11-22
X	DE 198 28 536 A (BAYER AG) 30 December 1999 (1999-12-30) page 2, line 15 - line 18; claims 2-8,12-14,18-21; tables -----	1-4,8,9, 11-22
X	DE 198 01 198 A (BAYER AG) 22 July 1999 (1999-07-22) claims 1-4,7,8,11-17; examples; table 1 -----	1-7,9, 11-22

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

19 February 2002

Date of mailing of the international search report

26/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lohner, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 01/13711

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0118117	A	15-03-2001	DE	19941824 A1	08-03-2001
			AU	7411300 A	10-04-2001
			WO	0118117 A1	15-03-2001
DE 19828536	A	30-12-1999	DE	19828536 A1	30-12-1999
			AU	4771799 A	17-01-2000
			BR	9911576 A	20-03-2001
			CN	1307611 T	08-08-2001
			WO	0000541 A1	06-01-2000
			EP	1095100 A1	02-05-2001
DE 19801198	A	22-07-1999	DE	19801198 A1	22-07-1999
			AU	2715899 A	02-08-1999
			BR	9906970 A	10-10-2000
			CN	1288480 T	21-03-2001
			WO	9936474 A1	22-07-1999
			EP	1047728 A1	02-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Irrtümliches Aktenzeichen

PCT/EP 01/13711

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08K3/32 C08K5/49 C08L69/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 01 18117 A (ZOBEL MICHAEL ;BAYER AG (DE); DERR TORSTEN (DE); ECKEL THOMAS (DE)) 15. März 2001 (2001-03-15) Seite 24, Zeile 21 - Zeile 23; Ansprüche 2-9,13-15,18,20-22; Beispiele; Tabellen Seite 25, Zeile 4 -Seite 28, Zeile 12	1-9, 11-22
X	DE 198 28 536 A (BAYER AG) 30. Dezember 1999 (1999-12-30) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 18; Ansprüche 2-8,12-14,18-21; Tabellen	1-4,8,9, 11-22
X	DE 198 01 198 A (BAYER AG) 22. Juli 1999 (1999-07-22) Ansprüche 1-4,7,8,11-17; Beispiele; Tabelle 1	1-7,9, 11-22
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. Februar 2002		26/02/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lohner, P